



TITLE:

主鎖型液晶性高分子の構造形成過程における動的因子および水素結合の影響の解明

AUTHOR(S):

堀井, 文敬

CITATION:

堀井, 文敬. 主鎖型液晶性高分子の構造形成過程における動的因子および水素結合の影響の解明. 2002

ISSUE DATE:

2002-02

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/84762>

RIGHT:

p10-163学術雑誌掲載論文の抜き刷り、出版社に著作権許諾が得られていないため未掲載。

主鎖型液晶性高分子の構造形成過程における 動的因子および水素結合の影響の解明

(課題番号 12450384)

平成12年度～平成13年度科学研究費補助金（基盤研究(B)(2)）

研究成果報告書

平成 14 年 3 月



研究代表者 堀井文敬

(京都大学化学研究所・教授)

主鎖型液晶性高分子の構造形成過程における 動的因子および水素結合の影響の解明

(課題番号 12450384)

平成12年度～平成13年度科学研究費補助金 (基盤研究(B)(2))

研究成果報告書

平成 14 年 3 月

研究代表者 堀 井 文 敬

(京都大学化学研究所・教授)

はしがき

本報告書は、平成 12 年度～平成 13 年度の 2 年間、文部科学省科学研究費補助金（基盤研究(B)(2)）の補助のもとで行った「主鎖型液晶性高分子の構造形成過程における動的因子および水素結合の影響の解明」についての研究成果をまとめたものである。この機会に、本研究に協力頂いた石田宏之博士、村上美和氏に感謝する。

研究題目： 主鎖型液晶性高分子の構造形成過程における動的因子および
水素結合の影響の解明

研究課題番号： 1 2 4 5 0 3 8 4

研究代表者： 堀井 文敬 京都大学化学研究所教授

研究分担者： 梶 弘典 京都大学化学研究所助手
平井 諒子 京都大学化学研究所助手

研究経費： 平成 1 2 年度 1 0, 4 0 0 千円
平成 1 3 年度 4, 1 0 0 千円
計 1 4, 5 0 0 千円

研究成果の概要

主鎖型サーモトロピック液晶性高分子は、剛直なメソゲンユニットとフレキシブルなスペーサーユニットを繰り返し単位に組み込むことにより合成可能なことを、1975 年 de Gennes が初めて指摘した。また、同年 Roviello と Sirigu は、独立に *p,p*-hydroxy- α,α -dimethylbenzalazine をベースとする 3 種の主鎖型サーモトロピック液晶性ポリエステル合成に成功した。それ以来、数多くの液晶性高分子が合成され、それらの多くが優れた力学的、光学的、あるいは熱的性質をもつことから、相転移挙動、固体構造、諸物性が詳細に研究されてきた。しかし、これらの多くの液晶性高分子の相転移温度は 200°C 以上と極めて高く、熱安定性やエステル交換などの副反応の問題のため、液晶状態の構造や分子運動の研究はもとより、液晶状態の分子鎖の再配列や種々の手段による液晶状態の構造制御の研究はほとんど系統的には行われていない。

最近我々は、ジフェニレンジメチル置換体をベースとする主鎖型サーモトロピック液晶性ポリウレタンを合成し、メルトから液晶相を経て結晶化させた試料の結晶-非晶構造とダイナミックスを固体 NMR 法により詳細に研究し、結晶、中間および非晶成分が存在すること、結晶成分のスペーサーは平面ジグザグ構造を取るが、過冷却液晶成分に相当する非晶成分のそれは *txtxxtxt* で表される特異なコンホメーションを取ることを明らかにした。ここで、*t* は *trans*、*x* は *trans* と *gauche* の間の高速遷移状態を表す。このような非晶成分の特異なコンホメーションは、分子間でウレタン結合の NH---CO 間に水素結合が形成され、ある種の分子集合状態が生成するためと推定した。

本研究では、この推定を確かめるため、上述の液晶性ポリウレタンと同一のメソゲンおよびスペーサーユニットからなる液晶性ポリエーテルを新規に合成し、同様な固体 NMR 解析を行い、比較検討した。また、両試料の相転移挙動を詳細に研究し、水素結合の有無の影響並びに高分子性に基づく動的因子の影響を明らかにすることを目的とした。さらに、このポリエーテルの相転移温度が 130°C 以下であり、熱安定性に優れていることから、安定な液晶相の発現条件を見出し、その状態における構造とダイナミックスを研究するとともに、結晶化挙動、分子鎖の再配列を明らかにし、高分子液晶の特徴を解明すること、これらの研究をベースにして高分子の液晶状態の特徴を生かした材料構造の制御に関する指針を得ることを目的とした。

詳細は研究報告の部に示すが、液晶性ポリエーテル (EDMB-10) をメルトから液晶相を経て徐冷することにより結晶化させた試料には、上述の液晶性ポリウレタン (UDMB-10) の場合と同様、分子運動性の異なる 3 成分が存在すること、しかし、結晶成分のスペーサー CH_2 シーケンスが *txtxxtxt* で表される特異なコンホメーションを取るのに対して、非晶成分のそれはメルト状態と同様に *xxxxxxxx* で表されるランダムな

コンホメーションを取ることを明らかにした。

後者の結果は、UDMB-10の結果と著しく異なることから、両試料の相転移挙動をDSCにより詳細に研究し、両者には著しい差異があることを明らかにした。また、メソゲンユニットについても ^{13}C 核のスピン-格子緩和時間および化学シフトの異方性(CSA)を測定し、分子運動状態を検討した。その結果、UDMB-10の過冷却液晶成分のメソゲンユニットは結晶成分と同様、剛直状態にあるかまたは運動しているにしてもフェニレン結合軸の周りで振幅 20° 以下の揺動運動を行っているにすぎないこと、これに対して、EDMB-10では、過冷却液晶成分のメソゲンユニットの各炭素のCSAがかなり平均化されていることから、この成分ではメソゲンユニットもかなり著しい分子運動状態にあることを明らかにした。また、固体 ^{13}C NMR解析に用いた同一の試料について固体 ^{15}N NMR解析を行い、UDMB-10の過冷却液晶成分では結晶成分と同様NH---CO間の水素結合が形成されていることを明らかにした。これらの結果を基に、UDMB-10およびEDMB-10の液晶状態における分子構造モデルを提出した。

一方、熱安定性に優れたEDMB-10の相転移挙動を詳細に検討した結果、この試料をメルトから氷水中に急冷することにより液晶ガラスが生成すること、この液晶ガラスを約 60°C 以下でアニールすると主としてform β が結晶化するが、その温度以上では高温型のform α が優先的に結晶化することを見出した。また、冷却過程に出現するネマチック相は過冷却度が高く不安定で、容易にform α に結晶化するが、液晶ガラスを等方化温度の直下に急加熱することにより、少なくとも2日間以上熱力学的に安定なネマチック相が生成することを初めて見出した。さらに、この安定ネマチック相を急冷すると、液晶ガラスを低温でアニールすることにより結晶化させた場合に比べて、著しく結晶性の高いform β が生成することを明らかにした。今後、両結晶変態の構造解析をWAXD法で行うとともに、その結果に基づいて、両結晶変態の結晶化機構および安定ネマチック相の構造、ダイナミックスを明らかにする予定である。また、安定ネマチック相の分子鎖の再配列、あるいはその配列制御に関する基礎的研究を行う予定である。

なお、EDMB-10の結晶中におけるスパーサー CH_2 シーケンスの特異なコンホメーション *txtxtxtxt* については、研究報告の部に示すように、分子動力学シミュレーションによる検討を行い、実験結果とよく一致する計算結果を得た。現在、メソゲンユニットの分子運動状態について詳細な検討を行っているが、今後は液晶状態を再現できるように種々のパラメーターの設定を検討し、液晶状態の解析に発展させる予定である。

研究発表

(1) 学会誌等

- (1) H. Ishida and F. Horii, Solid-State ^{13}C and ^{15}N NMR Analyses of Structure and Dynamics of Spacer Methylene Sequences and Mesogen Groups for Liquid Crystalline Polyurethanes with Different Spacer Lengths, *Macromolecules*, in press.
- (2) K. Kuwabara and F. Horii, Solid-State NMR Analyses of the Crystalline-Noncrystalline Structure and Its Thermal Changes for Ethylene Ionomers, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, in press.
- (3) A. Hirai, M. Tsuji, and F. Horii, TEM Study of Band-Like Cellulose Assemblies Produced by *Acetobacter Xylinum* at 4 °C, *Cellulose*, in press.
- (4) K. Kuwabara, F. Horii, and Y. Ogawa, Solid-State NMR Studies on the Molecular Motions for n-alkanethiol and α,ω -alkanedithiol Crystals, *J. Mol. Struct.*, 602-603, 79-87 (2002).
- (5) H. Ishida and F. Horii, Chain Conformation of Spacer Methylene Sequences for a Liquid Crystalline Polyether As Revealed by Solid-State ^{13}C NMR Spectroscopy, *Macromolecules*, **34**, No.22, 7751-7757 (2001).
- (6) H. Kaji, T. Tai, and F. Horii, One- and Two-Dimensional MAS ^{13}C NMR Analyses of Molecular Motions in Poly(2-hydroxypropyl Ether of Bisphenol-A), *Macromolecules*, **34**, No.18, 6318-6324 (2001).
- (7) T. Nakaoki, Y. Ohira, and F. Horii, Investigation of the Crystallization Process of Syndiotactic polypropylene Quenched at 0 °C from the Melt or Concentrated Solutions by Solid-State ^{13}C NMR Spectroscopy, *Polymer*, **43**, 4555-4561 (2001).
- (8) K. Masuda, H. Kaji, and F. Horii, Studies on Different Types of Hydrogen Bonds in Poly(vinyl alcohol) Films by ^1H CRAMPS and Solid-State Two-Dimensional ^1H - ^{13}C Heteronuclear Correlation Analyses, *Polym. J.*, **33**, 190-198 (2001).
- (9) K. Masuda, H. Kaji, and F. Horii, Solid-State ^{13}C NMR and ^1H CRAMPS Investigations of the Hydration Process and Hydrogen Bonding for Poly(vinyl alcohol) Films, *Polym. J.*, **33**, No.4, 356-363 (2001).
- (10) Y. Ohira, F. Horii and T. Nakaoki, Conformational Changes of the Noncrystalline Chains for Syndiotactic Polypropylene as a Function of Temperature: Correlations with the

Crystallizations of Form I and Form III, *Macromolecules*, **34**, No.6, 1655-1652 (2001).

- (11) K. Kuwabara, F. Horii, and Y. Ogawa, Solid-State NMR Studies on the Orthorhombic-to-Hexagonal Phase Transition for α , ~~alkanediol~~ Crystals, *J. Mol. Struct.*, **569**, 55-64 (2001).
- (12) F. Horii, Structure of Cellulose: Recent Developments in Its Characterization, in "Wood and Cellulosic Chemistry," D. N.-S. Hon, N. Shiraishi, Eds., Marcel Dekker, New York-Basel, 2001, pp.83-107.
- (13) F. Horii, New Cellulosic Industries in the 21st Century, *Sen'i Gakkaishi*, **57**, P143-P146 (2001). (in Japanese)
- (14) K. Kuwabara, H. Kaji, M. Tsuji, and F. Horii, Crystalline-Noncrystalline Structure and Chain Diffusion Associated with the 180° Flip Motion for Polyethylene Single Crystals as Revealed by Solid-State ^{13}C NMR Analyses, *Macromolecules*, **33**, No.19, 7093-7100 (2000).
- (15) Y. Ohira, F. Horii, and T. Nakaoki, Crystal Transformation Behavior and Structural Changes of the Planar Zigzag Form for Syndiotactic Polypropylene, *Macromolecules*, **33**, 5566-5573 (2000).
- (16) K. Kuwabara, H. Kaji, and F. Horii, Solid-State ^{13}C NMR Analyses for the Structure and Molecular Motion in the α -Relaxation Temperature Region for Metallocene-Catalyzed Linear Low-Density Polyethylene, *Macromolecules*, **33**, 4453-4462 (2000).
- (17) T. Nakaoki, T. Yamanaka, Y. Ohira, and F. Horii, Dynamic FT-IR Analysis of the Crystallization to the Planar Zigzag Form for Syndiotactic polypropylene, *Macromolecules*, **33**, 2718-2721 (2000).
- (18) Y. Ohira, F. Horii, and T. Nakaoki, Spontaneous Crystallization Process of the Planar Zigzag Form at 0°C from the Melt for Syndiotactic Polypropylene, *Macromolecules*, **33**, 1801-1806 (2000)
- (19) K. Kuwabara, F. Horii, and Y. Ogawa, Solid-State NMR Analyses of the Crystalline Phase Transitions for 1,20-Eicosanediol, *J. Mol. Struct.*, **525**, 163-171 (2000).
- (20) K. Masuda, H. Kaji, and F. Horii, CP/MAS ^{13}C NMR Analyses of Hydrogen Bonding and the Chain Conformation in the Crystalline and Noncrystalline Regions for Poly(vinyl alcohol) Films. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **38**, No.1, 1-10 (2000).

- (21) Horii, F: New Cellulosic Materials, *Comverttech*, **28**, No.2, 54-56 (2000) (in Japanese)

(2) 口頭発表

- (1) 平井諒子、辻 正樹、堀井文敬、「微生物が作るセルロースの分子集合状態」、第 50 回高分子学会討論会、2001 年 9 月 12 - 14 日、東京。
- (2) 増田憲二、安達雅幸、平井諒子、山本裕之、堀井文敬、「固体 ^1H および ^{13}C スピン拡散 NMR 法によるバクテリアセルロースのマイクロフィブリル構造の解析」、第 50 回高分子学会討論会、2001 年 9 月 12 - 14 日、東京。
- (3) 日下康成、増田憲二、堀井文敬、「無機 - 有機分子複合材料の合成および CP/MAS ^{13}C NMR 法による構造、分子運動の解析」、第 50 回高分子学会討論会、2001 年 9 月 12 - 14 日、東京。
- (4) 西村卓也、大平康正、桑原和弘、梶弘典、堀井文敬、「立体規則性の異なるポリプロピレンの非晶状態におけるコンホメーションの温度変化」、第 50 回高分子学会討論会、2001 年 9 月 12 - 14 日、東京。
- (5) 石田宏之、前川泰、堀井文敬、山本隆、「液晶性ポリエーテルのコンホメーションおよびダイナミックスに関する MD シミュレーション [II]」、第 50 回高分子学会討論会、2001 年 9 月 12 - 14 日、東京。
- (6) 仲村尚子、増田憲二、平井諒子、堀井文敬、辻正樹、広原日出男、「微生物由来の低重合度 ϵ -ポリリジンの固体構造解析」、第 50 回高分子学会討論会、2001 年 9 月 12 - 14 日、東京。
- (7) 村上美和、宮崎雅之、石田宏之、堀井文敬、「液晶ガラスから結晶化したポリエーテルの構造解析」、第 50 回高分子学会討論会、2001 年 9 月 12 - 14 日、東京。
- (8) 乾延彦、矢野達也、梶弘典、堀井文敬、K. Schmidt-Rohr、「二次元二量子固体 NMR 法によるポリ(エチレンナフタレート-2,6-ジカルボキシレート)のコンホメーション解析」、第 50 回高分子学会討論会、2001 年 9 月 12 - 14 日、東京。
- (9) 網島良祐、小野寺元、堀井文敬、「三酢酸セルロース希薄溶液系における構造形成とダイナミクス」、第 50 回高分子学会討論会、2001 年 9 月 12 - 14 日、東京。
- (10) 乾延彦、梶弘典、矢野達也、堀井文敬、K. Schmidt-Rohr、「二次元二量子固体 NMR 法によるポリエチレンナフタレートのコンホメーション解析」、第 40 回 NMR 討論会、2001 年 11 月 14 日 - 16 日、京都。

- (11) 福家一則、梶弘典、磯村武範、田井利弘、堀井文敬、「二次元固体 ^{13}C MAT 法による高分子のダイナミクス解析」、第 40 回 NMR 討論会、2001 年 11 月 14 日 - 16 日、京都。
- (12) 梶弘典、堀井文敬、K. Schmidt-Rohr、「The Analysis of $\text{O}^2\text{H}-\pi$ interaction in Phenoxy Resins by an MAS NMR Method without Irradiating ^2H Nuclei」、第 40 回 NMR 討論会、2001 年 11 月 14 日 - 16 日、京都。
- (13) 日下康成、増田憲二、堀井文敬、「無機 - 有機分子複合材料の CP/MAS ^{13}C NMR 法による構造、分子運動の解析」、第 40 回 NMR 討論会、2001 年 11 月 14 日 - 16 日、京都。
- (14) 増田憲二、安達雅幸、平井諒子、堀井文敬、山本裕之、「バクテリアセルロースのマイクロフィブリル構造に関する固体スピン拡散 NMR 解析」、第 40 回 NMR 討論会、2001 年 11 月 14 日 - 16 日、京都。
- (15) 桑原和弘、大平康正、堀井文敬、「ポリプロピレン非晶鎖の特異なコンホメーションの温度変化 II に関する固体 ^{13}C NMR 研究」、第 50 回高分子学会年次大会、2001 年 5 月 23 - 25 日、大阪。
- (16) 平井諒子、辻 正樹、堀井文敬、「低温培養で酢酸菌が産生する帯状セルロース集合体の TEM 法による構造解析」、第 50 回高分子学会年次大会、2001 年 5 月 23 - 25 日、大阪。
- (17) 小島誠、済木雄二、正田位守、片山茂、増田憲二、堀井文敬、「固体 NMR 解析によるヨウ化カリウム水溶液中遠心 PVA フィルムの構造変化に関する研究」、第 50 回高分子学会年次大会、2001 年 5 月 23 - 25 日、大阪。
- (18) 中沖隆彦、大平康正、堀井文敬、「メルトおよび溶液から急冷下シンジオタクチックポリプロピレンの構造形成メカニズム」、第 50 回高分子学会年次大会、2001 年 5 月 23 - 25 日、大阪。
- (19) 桑原和弘、堀井文敬、小川芳弘、「 n -アルカンチオールおよび α,ω -アルカンジチオール結晶の分子運動に関する固体 NMR 研究」、第 50 回高分子学会年次大会、2001 年 5 月 23 - 25 日、大阪。
- (20) 石田宏之、前川泰、堀井文敬、山本隆、「液晶性ポリエーテルのコンホメーションおよびダイナミクスに関する MD シミュレーション」、第 50 回高分子学会年次大会、2001 年 5 月 23 - 25 日、大阪。
- (21) 村上美和、石田宏之、堀井文敬、戸木田雅利、渡辺順次、「液晶性ポリエステル結晶 - 非晶構造およびスパーサーのコンホメーションに関する ^{13}C NMR 研究」、第 50 回高分子学会年次大会、2001 年 5 月 23 - 25 日、大阪。

- (22) 道法勝弘、野崎浩二、山本隆、村上美和、石田宏之、堀井文敬、「液晶性ポリエーテルの構造と相転移の X 線的研究」、第 50 回高分子学会年次大会、2001 年 5 月 23 - 25 日、大阪。
- (23) 網島良祐、水野めぐみ、堀井文敬、「三酢酸セルロース/酢酸メチル溶液系における溶解性とダイナミクス」、第 50 回高分子学会年次大会、2001 年 5 月 23 - 25 日、大阪。
- (24) 桑原和弘、堀井文敬、「エチレンアイオノマーの結晶 - 非晶構造とイオン会合体に関する固体 NMR 研究」、第 50 回高分子学会年次大会、2001 年 5 月 23 - 25 日、大阪。
- (25) 山田周作、梶弘典、堀井文敬、「ケイ素鎖長の異なる σ - π 共役ポリマーの構造と光物性。〔I〕 固体 NMR 法によるコンホメーション解析」、第 50 回高分子学会年次大会、2001 年 5 月 23 - 25 日、大阪。
- (26) 梶弘典、山田周作、堀井文敬、「ケイ素鎖長の異なる σ - π 共役ポリマーの構造と光物性。〔II〕 UV 吸収および X 線回折法による光物性とコンホメーションの相関」、第 50 回高分子学会年次大会、2001 年 5 月 23 - 25 日、大阪。
- (27) 梶弘典、山田周作、堀井文敬、「 ^{29}Si , ^{13}C NMR 法による 6 員環および直鎖オリゴシランの構造とダイナミクス」、第 39 回 NMR 討論会、2000 年 11 月 8 日 - 10 日、東京。
- (28) 山田周作、梶弘典、堀井文敬、「 σ - π 共役ポリマーの固体構造 ^{13}C , ^{29}Si NMR 解析」、第 39 回 NMR 討論会、2000 年 11 月 8 日 - 10 日、東京。
- (29) 増田憲二、梶弘典、堀井文敬、「固体二次元 ^1H - ^{13}C HETCOR 法によるポリビニルアルコールの水素結合に関する研究」、第 39 回 NMR 討論会、2000 年 11 月 8 日 - 10 日、東京。
- (30) 桑原和弘、堀井文敬、小川芳弘、「 α,ω -アルカンジチオールおよび n -アルカンチオールの各結晶相における構造とダイナミクス」、第 39 回 NMR 討論会、2000 年 11 月 8 日 - 10 日、東京。
- (31) 堀井文敬、宮崎雅之、村上美和、石田宏之、「液晶性ポリエーテルの液晶化および結晶化」、第 49 回高分子学会年次大会、2000 年 9 月 27 - 29 日、仙台。
- (32) 桑原和弘、堀井文敬、小川芳弘、「 n -アルカン系低分子結晶の相転移と分子鎖運動に関する固体 NMR 解析」、第 49 回高分子学会年次大会、2000 年 9 月 27 - 29 日、仙台。
- (33) 堀井文敬、大平康正、中沖隆彦、「シンジオタクチックポリプロピレンの平面ジグザグ鎖結晶の自発結晶化および構造変化」、第 49 回高分子学会年次大会、2000 年 9 月 27 - 29 日、仙台。

- (34) 山田周作、梶弘典、堀井文敬、「 σ - π 共役コポリマーおよびオリゴマーの構造・分子運動解析」、第49回高分子学会年次大会、2000年9月27-29日、仙台。
- (35) 堀井文敬、平井諒子、山本裕之、「バクテリアセルロースの構造制御およびその応用」、第49回高分子学会年次大会、2000年9月27-29日、仙台。
- (36) 小島誠、片山茂、増田憲二、堀井文敬、「固体 NMR 解析による水中延伸 PVA フィルムの構造変化に関する研究」、第49回高分子学会年次大会、2000年9月27-29日、仙台。
- (37) 石田宏之、前川泰、堀井文敬、山本隆、「液晶性ポリエーテルのコンホメーションおよび分子運動に関する研究」、第49回高分子学会年次大会、2000年9月27-29日、仙台。
- (38) 村上美和、宮崎雅之、石田宏之、堀井文敬、「液晶性ポリエーテルの液晶ガラスの形成およびその構造変化」、第49回高分子学会年次大会、2000年9月27-29日、仙台。

(3) 出版物

- (1) 堀井文敬、分担執筆、「繊維の百科事典」、丸善、本宮達也ら編、2002年。
- (2) 堀井文敬、分担執筆、「セルロースの事典」、セルロース学会編、朝倉、2000年。
- (3) H. Kaji and F. Horii, "The Structure and Dynamics of PET in the Partially Crystalline and Glassy States As Studied by Solid-State ^{13}C and ^2H NMR Spectroscopy," in *Handbook of Thermoplastic Polyesters PET, PBT, PEN: Homopolymers, Copolymers, Blends and Composites*, Fakirov, F., Ed., Wiley-VCN, Weinheim, in press.